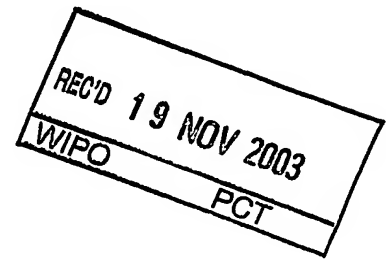


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP03 / 11624

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 50 526.8

Anmeldetag: 29. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Metallpulverspritzgussmasse und Verfahren zum
Metallpulverspritzguss

IPC: B 22 F, C 08 L, B 22 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Faust

Metallpulverspritzgussmasse und Verfahren zum Metallpulverspritzguss

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Metallpulverspritzguss.

Metallpulverspritzguss (metal injection moulding, „MIM“, oder auch mit dem generischen Begriff powder injection moulding, PIM, bezeichnet (im Amerikanischen jeweils auch „molding“)) ist ein pulvermetallurgisches Verfahren, bei dem durch Spritzguss einer thermoplastischen Spritz-

10 gussmasse, die Metallpulver und einen Anteil von üblicherweise mindestens 30 Vol.-% eines thermoplastischen Binders enthält, ein Formkörper erzeugt wird, aus dem anschließend der Binder entfernt wird, und der danach zum fertigen Werkstück gesintert wird. Der Metallpulverspritzguss kombiniert die Vorteile der aus der Kunststofftechnik bekannten Formgebung durch Spritzguss mit denen der klassischen Pulvermetallurgie. Bei der klassischen Pulvermetallurgie

15 (powder metallurgy, oft als „P/M“ bezeichnet) wird Metallpulver, oft mit bis zu 10 Vol.-% Schmiermittel wie Öl oder Wachs versetzt, durch Pressen in die gewünschte Form gebracht, und der Pressling wird anschließend gesintert. Der Vorteil der pulvermetallurgischen Verfahren liegt in der Freiheit der Werkstoffauswahl. Mit pulvermetallurgischen Verfahren können beim Sintern eines Metallpulvergemisches Werkstoffe erzeugt werden, die mit schmelzmetallurgi-

20 schen Verfahren nicht herstellbar sind. Ein wesentlicher Nachteil der klassischen Pulvermetallurgie durch Pressen und Sintern ist, dass sie nicht zur Herstellung von Werkstücken mit komplexeren geometrischen Formen geeignet ist. Beispielsweise können Formen mit Hinterschneidungen, also Vertiefungen quer zur Pressrichtung, nicht durch Pressen und Sintern erzeugt werden. Beim Spritzguss hingegen kann praktisch jede beliebige Form erzeugt werden. Dage-

25 gen ist es ein Nachteil des Metallpulverspritzgusses, dass bei größeren Werkstücken gelegentlich Anisotropien in der Gussform auftreten, und dass ein separater Schritt zur Entfernung des Binders durchgeführt werden muss. Metallpulverspritzguss wird daher vorwiegend für relativ kleine und kompliziert geformte Werkstücke angewendet.

- 30 Ein wichtiger Parameter für pulvermetallurgische Techniken ist die Korngröße der verwendeten Metallpulvers oder der Bestandteile des verwendeten Metallpulvergemisches. Meist wird dazu ein sogenannter „d90-Wert“ in der Einheit Mikrometer angegeben. Er besagt, dass 90 Gew.-% des betreffenden Pulvers in Form von Partikeln mit einer Partikelgröße von höchstens diesem d90-Wert vorliegen. Gelegentlich werden analoge d10- oder d50-Werte angegeben. (Gelegent-
- 35 lich wird auch der Großbuchstabe „D“ verwendet, der Wert also als D10, D50 oder D90 bezeichnet). Bei kugelförmigen Partikeln entspricht die gemessene Partikelgröße dem Kugeldurchmesser, bei nicht kugelförmigen Partikeln wird durch das Messverfahren (üblicherweise Laserlichtbeugung) notwendigerweise ein effektiver Durchmesser der Partikel gemessen, der dem Durchmesser kugelförmiger Partikel des gleichen Volumens entspricht.

Beim Metallpulverspritzguss Eisen enthaltender Werkstoffe werden stets vergleichsweise feine Metall-, insbesondere Eisen- oder Stahlpartikel verwendet. Die feinen Metallpartikel sind zwar vergleichsweise teuer und sind durch ihre Agglomerationsneigung und Pyrophorie schwierig in der Handhabung, haben aber bessere Sintereigenschaften. Dies ist insbesondere bei niedriglegierten Stählen wichtig (unter niedriglegierten Stählen werden im Rahmen dieser Erfindung Stähle mit einem Eisengehalt von mindestens 90 Gew.-%, also einem Gehalt an Legierungselementen von höchstens 10 Gew.-% verstanden), da hochlegierte Stähle typischerweise erheblich besser sinterbar sind, also einfacher homogene und dichte Sinterwerkstücke ergeben als niedriglegierte Stähle. Beim Metallpulverspritzguss, insbesondere bei der Herstellung von Sinterformteilen aus niedriglegierten Stählen, werden daher stets Eisen- oder Stahlpulver mit einem d₉₀-Wert im Bereich von 0,5 bis 20 Mikrometer, und nur sehr selten bis höchstens etwa 35 Mikrometer verwendet. Durch den vergleichsweise hohen Binderanteil in der einsatzfertigen Metallpulverspritzgussmasse, der den Kontakt der einzelnen Metallpartikel mit dem Luftsauerstoff verhindert, ist die Pyrophorie feiner Metallpartikel in Pulverspritzgussmassen beherrschbar. Bei der klassischen Pulvermetallurgie dagegen führen die feinen Pulver mit ihrer Agglomerationsneigung üblicherweise zu ungleichmäßiger Füllung der Pressform, und Pyrophorie des Metallpulvers ist nicht tolerabel. Deshalb werden in der klassischen Pulvermetallurgie durch Pressen und Sintern stets vergleichsweise grobe Partikel mit einem d₉₀-Wert oberhalb von 40 Mikrometer eingesetzt.

A. R. Erickson und R. E. Wiech: „Injection Molding“, in: ASM Handbook, Vol 7, „Powder Metallurgy“, American Society for Metals, 1993 (ISBN 0-87170-013-1), geben einen Überblick über die Metallpulverspritzguss-Technik. R. M. German und A. Bose: „Injection Molding of Metals and Ceramics“, Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1997, (ISBN 1-878-954-61-X) stellen die Technik des Pulverspritzgusses (Metall und Keramik) zusammenfassend dar, insbesondere gibt Kapitel 3 einen Überblick über die zum Pulverspritzguss verwendeten Pulver. L. F. Pease III und V. C. Potter: „Mechanical Properties of P/M Materials“ offenbaren typische Legierungen für pulvermetallurgische Verfahren und die erreichbaren Eigenschaften der so hergestellten Werkstücke.

EP 446 708 A2 (Äquivalent: US 5,198,489), EP 465 940 A2 (Äquivalent: US 5,362,791), EP 710 516 A2 (Äquivalent: US 5,802,437) und WO 94/25 205 (Äquivalent: US 5,611,978) offenbaren verschiedene Spritzgussmassen zum Einsatz in Metallpulverspritzgussverfahren, und Metallpulverspritzgussverfahren, bei denen der Binder katalytisch aus spritzgegossenen Teilen entfernt wird, die anschließend gesintert werden. EP 582 209 A1 (Äquivalent: US 5,424,445) lehrt bestimmte Dispergatoren zur Verwendung als Hilfsmittel in Pulverspritzgussmassen. WO 01/81 467 A1 offenbart ein Bindersystem zum Metallpulverspritzguss. WO 96/08 328 A1

offenbart dagegen eine typische Zusammensetzung für die klassische Pulvermetallurgie durch Pressen und Sintern mit bis zu 10 Gew.-% eines Polyetherwachses als Schmiermittel.

Es besteht weiterhin Bedarf nach breiter anwendbaren und vor allem preiswerteren Spritzgussmassen und Spritzgussverfahren. Insbesondere stellt sich die Aufgabe, ein kostengünstiges und breit anwendbares Verfahren zum Metallpulverspritzguss und eine Spritzgussmasse dafür zu finden. Demgemäß wurde eine Metallpulverspritzgussmasse gefunden, die

a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,

b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und

c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel

enthält. Weiterhin wurde ein Verfahren zum Metallpulverspritzguss gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Spritzgussmasse durch Spritzguss verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit und die vom Binder befreiten Spritzgussteile sintert.

Die erfindungsgemäße Metallpulverspritzgussmasse enthält ein vergleichsweise außerordentlich grobes Eisen- oder Eisenlegierungspulver. Die vorliegende Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass trotz gegenteiliger Meinung der Fachwelt auch ein derartiges grobes Metallpulver zu befriedigenden Ergebnissen beim Metallpulverspritzguss führt, und zwar auch und insbesondere bei der Erzeugung von Sinterformteilen aus niedriglegierten Stählen. Die groben Metallpulver führen zu einer ganz erheblichen Kostenreduktion für die Metallpulverspritzgussmassen und ihre Handhabung ist deutlich einfacher. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Sinterformteile weisen mindestens ebenso gute Eigenschaften auf wie mit klassischer Pulvermetallurgie erzeugte Sinterformteile, können aber auch in sehr komplexen Geometrien hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße Metallpulverspritzgussmasse enthält im Allgemeinen mindestens 40 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 45 Vol.-% sowie im Allgemeinen höchstens 70 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 60 Vol.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Volumen der Spritzgussmasse, Metallpulver. Dies kann, wie in der Pulvermetallurgie allgemein üblich, ein einziges reines Metallpulver sein, ein Gemisch aus verschiedenen reinen Metallpulvern, ein reines Pulver einer Metalllegierung, ein Gemisch von verschiedenen Metalllegierungspulvern oder auch ein Gemisch eines oder mehrerer reiner Metallpulvern mit einem oder mehreren Metalllegierungspulvern. Die Gesamtzusammensetzung des Pulvers bestimmt die Gesamtzusammensetzung des fertigen Sinterformteils und wird der gewünschten Zusammensetzung entsprechend gewählt, wobei, wie ebenfalls in der Pulvermetallurgie üblich, eine Einstellung des gewünschten

4

Kohlenstoff-, Sauerstoff- und/oder Stickstoffgehalts des fertigen Sinterformteils auch noch während der Sinterung erfolgen kann.

Mindestens eines der in der erfindungsgemäßen Spritzgussmasse enthaltenen Metallpulver enthält Eisen. Vorzugsweise ist das Eisen enthaltende Pulver ein niedriglegierter Stahl oder reines Eisen. In einer Ausführungsform besteht das Metallpulver in der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse vollständig aus Eisen, wahlweise mit einem Kohlenstoffgehalt im Bereich von 0 bis 0,9 Gew.-%. In einer anderen Ausführungsform besteht das Metallpulver aus einem niedriglegierten Stahl, der 0 bis 0,9 Gew.-% Kohlenstoff, 0 bis 10 Gew.-% Nickel, 0 bis 6 Gew.-% Molybdän, 0 bis 11 Gew.-% Kupfer, 0 bis 5 Gew.-% Chrom, 0 bis 1 Gew.-% Mangan, 0 bis 1 Gew.-% Silizium, 0 bis 1 Gew.-% Vanadium, 0 bis 1 Gew.-% Kobalt, Rest Eisen, enthält, wobei die Gesamtmenge der vorhandenen Elemente, die nicht Eisen sind, höchstens 10 Gew.-% beträgt. In diesem Fall ist die Gesamtmenge des in der erfindungsgemäßen Metallpulverspritzgussmasse enthaltenen Metallpulvers vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% Eisen.

Mindestens 50 Gew.-% des Metallpulvers, bezogen auf die gesamte Metallpulvermenge, in der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse bestehen aus dem Eisen enthaltenden Pulver. Vorzugsweise bestehen mindestens 60 Gew.% und in besonders bevorzugter Weise mindestens 80 Gew.-% des Metallpulvers, bezogen auf die gesamte Metallpulvermenge, in der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse bestehen aus dem Eisen enthaltenden Pulver. In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse wird ausschließlich das Eisen enthaltende Pulver als Metallpulver verwendet.

Es ist jedoch ebenso möglich, neben dem Eisen enthaltenden Pulver andere Metallpulver einzusetzen, die wahlweise neben anderen Elementen auch weiteres Eisen enthalten oder sogar aus Eisen bestehen. Beispielsweise wird nach der sogenannten „master-alloy-Technik“ aus Eisenpulver und einem Pulver aus einer eisenfreien Legierung der gewünschten Legierungselemente oder aus einem entsprechenden hochlegierten Stahl oder entsprechenden Gemischen („vorlegiertes“ oder „anlegiertes“ Pulver) ein niedriglegierter Stahl erzeugt. Diese Techniken sind bekannt. Für die vorliegende Erfindung ist lediglich entscheidend, dass mindestens 50 Gew.-% des in der Pulverspritzgussmasse vorhandenen Metallpulvers aus einem Eisen enthaltenden Pulver bestehen, von dessen Partikeln wiederum mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen. Mit anderen Worten: Das Metallpulver in der erfindungsgemäßen Metallpulverspritzgussmasse enthält mindestens 50 Gew.-% eines Eisen enthaltenden Pulvers mit einer Partikelgröße, ausgedrückt als d90-Wert, von mindestens 40 Mikrometer. Der Anteil des Metallpulvers, der nicht von diesem Eisen enthaltenden Pulver gebildet wird, ist ein beliebiges, für den Metall-

pulverspritzguss geeignetes Metallpulver oder -pulvergemisch, und wird gemäß der gewünschten Endzusammensetzung der herzustellenden Sinterformteile gewählt.

Das Eisen enthaltende Pulver in der erfindungsgemäßen Spritzgussmasse besteht aus Partikeln, von denen mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen. Vorzugsweise liegt dieser effektive Durchmesser bei mindestens 50 Mikrometer und in besonders bevorzugter Weise bei mindestens 60 Mikrometer. Mit anderen Worten, das Eisen enthaltende Pulver hat einen d90-Wert von mindestens 40, vorzugsweise von mindestens 50 und in besonders bevorzugter Weise von mindestens 60. Ein gut geeigneter d90-Wert ist beispielsweise 70. Der d90-Wert wird mittels Laserlichtbeugung nach der Norm ISO/DIS 13320 „Particle Size Analysis Guide to Laser Diffraction“ bestimmt.

Die in der erfindungsgemäßen Spritzgussmasse verwendeten Metallpulver sind gängige Handelswaren.

Die erfindungsgemäße Metallpulverspritzgussmasse enthält im Allgemeinen mindestens 30 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 40 Vol.-% sowie im Allgemeinen höchstens 60 Vol.-%, vorzugsweise höchstens 55 Vol.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Volumen der Spritzgussmasse, eines thermoplastischen Binders. Die wesentliche Aufgabe des Binders ist es, der Pulverspritzgussmasse thermoplastische Eigenschaften zu verleihen, und ein wesentliches Kriterium für die Eignung eines bestimmten Thermoplasten als Binders ist seine Entfernbarkeit im Anschluss an den Spritzguss. Es sind verschiedene Binder und Verfahren zur Entfernung von Bindern („Entbinderung“) aus Pulverspritzgussteilen bekannt, beispielsweise thermisches Entbindern durch Pyrolyse des Thermoplasten, Entbinderung durch Anwendung eines Lösungsmittels oder die katalytische Entbinderung durch katalytische Zersetzung des Thermoplasten. Als thermoplastischer Binder der erfindungsgemäßen Pulverspritzgussmasse kann jeder für den Pulverspritzguss bekannte thermoplastische Binder gewählt werden.

Bequemerweise wird ein katalytisch entfernbarer Binder verwendet. Derartige Bindersysteme basieren üblicherweise auf Polyoximethylen als Thermoplast. Polyoximethylen depolymerisiert säurekatalysiert und kann so schnell und bei vergleichsweise tiefen Temperaturen aus den spritzgegossenen Teilen entfernt werden. Vorzugsweise besteht der thermoplastische Binder aus einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder -copolymerisats und 0 bis 50 Gew.-% eines mit dem Polyoximethylenhomo- oder copolymerisat nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen lässt, oder einer Mischung solcher Polymeren. Derartige Binder sind bekannt und beispielsweise in EP 446 708 A2,

EP 465 940 A2 und WO 01/81467 A1, auf deren Lehren hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird, offenbart.

Die erfindungsgemäße Pulverspritzgussmasse enthält wahlweise auch Dispergierhilfsmittel und/oder sonstige Hilfsmittel in einer Menge von bis zu 5 Vol.-%. Vorzugsweise enthält sie mindestens 1 Gew.-% Dispergierhilfsmittel und/oder sonstige Hilfsmittel. Dispergierhilfsmittel dienen der Verhinderung von Entmischungsvorgängen, und sind beispielsweise aus den oben in Bezug genommenen Schriften und aus EP 582 209 A1, auf deren Lehre hiermit ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird, bekannt. Sonstige Hilfsmittel werden üblicherweise zur Beeinflussung rheologischer Eigenschaften der Pulverspritzgussmasse zugegeben. Als weiteres Hilfsmittel wird gelegentlich auch Kohlenstoff, meist in Form von Graphit oder in Form pyrolysierbarer Polymere, zugegeben, um während der Sinterung den Kohlenstoffgehalt des Sinterformteils einzustellen. Diese Maßnahmen sind bekannt, beispielsweise aus den oben in Bezug genommenen Schriften.

Die erfindungsgemäße Pulverspritzgussmasse wird in üblicher Weise durch Vermischen ihrer Komponenten hergestellt. Vorzugsweise erfolgt die Herstellung durch gründliches Vermischen in der Schmelze oder zumindest in teigiger Form. Geeignet sind dazu alle Apparaturen, in denen teigartige bis flüssige Substanzen gründlich durchmischt werden können, beispielsweise beheizbare Knetzer. Die erfindungsgemäße Pulverspritzgussmasse wird in Form von Partikeln erzeugt, die zur Beschickung üblicher Spritzgussmaschinen geeignet sind, beispielsweise Stränglinge, Extrudate, Pellets oder gebrochene Knetmasse.

Das erfindungsgemäße Pulverspritzgussverfahren wird wie übliche Pulverspritzgussverfahren durchgeführt. Dazu wird die erfindungsgemäße Spritzgussmasse (der sogenannte „Feedstock“) durch Spritzguss zu sogenannten „Grünlingen“ verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit (die sogenannte „Entbinderung“) und dadurch aus den Grünlingen die sogenannten „Braunlinge“ erzeugt, und die Braunlinge werden zu fertigen Sinterformteilen gesintert.

Die Verformung des Feedstocks erfolgt auf konventionelle Weise mit üblichen Spritzgussmaschinen. Die Formkörper werden auf übliche Weise, beispielsweise durch Pyrolyse oder durch eine Lösungsmittelbehandlung vom thermoplastischen Binder befreit. Aus der bevorzugten erfindungsgemäßen Spritzgussmasse mit einem Binder auf Basis von Polyoximethylen wird der Binder vorzugsweise katalytisch entfernt, indem die Grünlinge auf bekannte Weise mit einer gasförmigen Säure enthaltenden Atmosphäre wärmebehandelt werden. Diese Atmosphäre wird durch Verdampfen einer Säure mit ausreichendem Dampfdruck hergestellt, bequemerweise durch Durchleiten eines Trägergases, insbesondere Stickstoff, durch ein Vorratsgefäß mit einer Säure, vorteilhafterweise Salpetersäure, und anschließendes Einleiten des säurehaltigen

7

- Gases in den Entbinderungssofen. Die optimale Säurekonzentration im Entbinderungssofen ist von der gewünschten Stahlzusammensetzung und von den Dimensionen des Werkstücks abhängig und wird im Einzelfall durch Routineversuche ermittelt. Im allgemeinen wird zur Entbinderung eine Behandlung in einer derartigen Atmosphäre bei Temperaturen im Temperaturbereich von 20 °C bis 180 °C über einen Zeitraum von 10 Minuten bis 24 Stunden genügen. Nach der Entbinderung etwaige noch vorhandene Reste des thermoplastischen Binders und/oder der Hilfsstoffe werden beim Aufheizen auf Sintertemperatur pyrolysiert und dadurch vollständig entfernt.
- 10 Nach der Formgebung und anschließender Entfernung des Binders wird der Formkörper in einem Sinterofen zum Sinterformteil gesintert. Die Sinterung erfolgt nach bekannten Methoden. Je nach gewünschten Ergebnis wird beispielsweise unter Luft, Wasserstoff, Stickstoff, unter Gasgemischen oder im Vakuum gesintert.
- 15 Die zur Sinterung und optimale Zusammensetzung der Ofenatmosphäre, der Druck und die optimale Temperaturführung hängen von der exakten chemischen Zusammensetzung des eingesetzten oder herzustellenden Stahls ab und sind bekannt oder im Einzelfall anhand weniger Routineversuche leicht zu ermitteln.
- 20 Die optimalen Aufheizraten werden durch einige Routineversuche leicht ermittelt, üblicherweise betragen sie mindestens 1 °C pro Minute, vorzugsweise mindestens 2 °C pro Minute und in besonders bevorzugter Weise mindestens 3 °C pro Minute. Aus wirtschaftlichen Erwägungen wird im allgemeinen eine möglichst hohe Aufheizrate angestrebt. Um einen negativen Einfluss auf die Qualität der Sinterung zu vermeiden, wird jedoch meist eine Aufheizrate unterhalb von 25 20 °C pro Minute einzustellen sein. Unter Umständen ist es vorteilhaft, während des Aufheizens auf die Sintertemperatur eine Wartezeit bei einer Temperatur, die unterhalb der Sintertemperatur liegt, einzuhalten, beispielsweise über einen Zeitraum von 30 Minuten bis zwei Stunden, beispielsweise eine Stunde, eine Temperatur im Bereich von 500 °C bis 700 °C, beispielsweise 600 °C, zu halten.
- 30 Die Sinterdauer, also die Haltezeit bei Sintertemperatur, wird im Allgemeinen so eingestellt, dass die Sinterformteile ausreichend dicht gesintert sind. Bei üblichen Sintertemperaturen und Formteilgrößen beträgt die Sinterdauer im Allgemeinen mindestens 15 Minuten und vorzugsweise mindestens 30 Minuten. Die Gesamtdauer des Sintervorgangs bestimmt die Produktionsrate wesentlich, deshalb wird die Sinterung vorzugsweise so durchgeführt, dass der Sintervorgang 35 wesentlich, deshalb wird die Sinterung vorzugsweise so durchgeführt, dass der Sintervorgang aus wirtschaftlicher Sicht nicht unbefriedigend lang dauert. Im Allgemeinen wird der Sintervorgang (einschließlich Aufheiz-, aber ohne Abkühlphase) nach höchstens 14 Stunden abgeschlossen werden können.

Der Sintervorgang wird durch Abkühlen der Sinterformteile beendet. Je nach der Zusammensetzung des Stahls kann ein bestimmtes Abkühlverfahren erforderlich sein, beispielsweise ein möglichst schnelles Abkühlen, um Hochtemperaturphasen zu erhalten oder die Entmischung der Komponenten des Stahls zu verhindern. Im allgemeinen ist es auch aus wirtschaftlichen Überlegungen wünschenswert, möglichst schnell abzukühlen, um eine hohe Produktionsrate zu erreichen. Die Obergrenze der Abkühlrate ist erreicht, wenn in wirtschaftlich unbefriedigend hoher Menge Sinterformteile mit durch zu schnelles Abkühlen bedingten Fehlern wie Springen, Reißen oder Verformung auftreten. Die optimale Abkühlrate wird demnach in wenigen Routineversuchen leicht ermittelt.

Anschließend an die Sinterung kann jede gewünschte Nachbehandlung, beispielsweise Sinterhärtung, Austenitisierung, Anlassen, Härtung, Vergütung, Aufkohlung, Einsatzhärtung, Karbonitrierung, Nitrierung, Wasserdampfbehandlung, Lösungsglühen, Abschrecken in Wasser oder Öl und/oder heißisostatisches Pressen der Sinterformteile oder Kombinationen dieser Behandlungsschritte vorgenommen werden. Manche dieser Behandlungsschritte – wie etwa Sinterhärtung, Nitrierung oder Karbonitrierung – können auch in bekannter Weise während der Sinterung durchgeführt werden.

20 Beispiele

Beispiel 1: Herstellung von Formkörpern aus Fe-Ni-C-Stahl mit 2 Gew.-% Nickel und 0,5 Gew.-% C:

25 In einem beheizbaren Laborknetter wurden 4400 g Eisenpulvers (Typ ASC 300 der Firma Höganäs AB, 26383 Höganäs, Schweden, mit $d_{50} = 30$ Mikrometer, $d_{90} = 70$ Mikrometer, 0,01 Gew.-% Kohlenstoff), 90 g Nickelpulver ($d_{90} = 26$ Mikrometer) und 2,2 g Graphitpulver ($d_{90} = 8$ Mikrometer) sowie einem Binder aus 500 g Polyoximethylen, 70 g Polypropylen und 30 g eines Dispergators durch Kneten vermischt und beim Abkühlen zu einem Granulat gebrochen.

30 Das Granulat wurde mit einer Schneckenspritzgussmaschine zu Zugprüfstäben mit 85,5 mm Länge und 4 mm Durchmesser verarbeitet (gemäß MPIF Standard 50, 1992). Die Spritzlinge wurden in einem Kammerofen bei 110 °C in einem Stickstoffstrom, welchem 25 ml/h konzentrierte Salpetersäure zudosiert wurden, katalytisch entbindert. Anschließend wurden die Proben in einem elektrisch beheizten Ofen in trockenem Stickstoff durch Aufheizen mit einer Heizrate

35 von 5 K/min auf 1360 °C, Halten bei dieser Temperatur über eine Stunde und langsames Abkühlen im Ofen gesintert. Die Dichte der Proben betrug mehr als 7,1 g/cm³. Die metallographische Untersuchung von Querschliffen zeigte ein ferritisch/perlitisches Gefüge mit länglichen Poren. Der Kohlenstoffgehalt der Proben lag bei 0,5 Gew.-%.

Die Proben wurden durch Austenitisieren bei 870 °C, Ölabschreckung und Anlassen bei 200 °C über eine Stunde wärmebehandelt. Ihre Härte lag danach bei 43 HRC

5 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch 30 Gew.-% des groben Eisenpulvers durch Carbonyleisenpulver ($d_{90} = 10$ Mikrometer) ersetzt wurde. Die nach dem Sintern erreichte Dichte lag bei 7,3 g/cm³, der Kohlenstoffgehalt bei 0,5 Gew.-%. Das Gefüge war etwas gleichmäßiger als bei der Probe von Beispiel 1 und der Anteil länglicher Poren geringer. Nach der Wärmebehandlung wurde eine Härte von 46 HRC erreicht.

Vergleichsbeispiel

15 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei jedoch das grobe Eisenpulvers vollständig durch Carbonyleisenpulver ($d_{90} = 10$ Mikrometer) ersetzt wurde. Die nach dem Sintern erreichte Dichte lag bei 7,6 g/cm³, der Kohlenstoffgehalt bei 0,5 Gew.-%. Alle Poren waren rund und kleiner als in den Beispielen 1 oder 2. Nach der Wärmebehandlung wurde eine Härte von 55 HRC erreicht.

20 Die Beispiele zeigen, dass auch mit vergleichsweise außerordentlich groben Metallpulvern Eigenschaften von Sinterformteilen erreicht werden, die typischen Eigenschaften von durch Pressen und Sintern erzeugten Formteilen in nichts und typischen Eigenschaften üblicher pulver-spritzgegossener Teile kaum nachstehen.

25

Metallpulverspritzgussmasse und Verfahren zum Metallpulverspritzguss

Patentansprüche

- 5 1. Metallpulverspritzgussmasse, die
- 10 a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,
- b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und
- c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel enthält.
- 15 2. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel des Eisen enthaltenden Pulvers zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 50 Mikrometer aufweisen.
- 20 3. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel des Eisen enthaltenden Pulvers zu mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 60 Mikrometer aufweisen.
- 25 4. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge des enthaltenen Metallpulvers zu mindestens 90 Gew.-% Eisen ist.
- 30 5. Metallpulverspritzgussmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der thermoplastische Binder aus einer Mischung aus 50 bis 100 Gew.-% eines Polyoximethylenhomo- oder -copolymerisats und 0 bis 50 Gew.-% eines mit dem Polyoximethylenhomo- oder copolymerisat nicht mischbaren Polymerisats, das sich thermisch ohne Rückstand entfernen lässt, oder einer Mischung solcher Polymeren besteht.
- 35 6. Verfahren zum Metallpulverspritzguss, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Metallpulverspritzgussmasse, die
- a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,
- b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und

2

- c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel enthält, durch Spritzguss verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit und die vom Binder befreiten Spritzgussteile sintert.

Metallpulverspritzgussmasse und Verfahren zum Metallpulverspritzguss

Zusammenfassung

- 5 Eine neue Metallpulverspritzgussmasse enthält
- a) 40 bis 70 Vol.-% Metallpulver, darunter zumindest 50 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Metallmenge, eines Eisen enthaltenden Pulvers, von dessen Partikeln mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Menge dieses Eisen enthaltenden Pulvers, einen effektiven Durchmesser von mindestens 40 Mikrometer aufweisen,
 - 10 b) 30 bis 60 Vol.-% eines thermoplastischen Binders und
 - c) 0 bis 5 Vol.-% Dispergierhilfsmittel und/oder wahlweise auch sonstige Hilfsmittel.

Diese Spritzgussmasse wird durch Spritzguss verformt, die Spritzgussteile vom Binder befreit und die vom Binder befreiten Spritzgussteile werden gesintert.